

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

010707612 **Image available**

WPI Acc No: 1996-204567/199621

XRAM Acc No: C96-064979

XRPX Acc No: N96-171499

Image forming method and appts. using liq compsn. and ink-set - comprises using cationic cellulose-based polymer in water-soluble organic solvent with an added anionic cpd.-contg ink

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: KURABAYASHI Y; TAKAHASHI K

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8072393	A	19960319	JP 95138852	A	19950515	199621 B
US 5618338	A	19970408	US 95494982	A	19950626	199720

Priority Applications (No Type Date): JP 94179765 A 19940708

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 8072393	A		15	B41M-005/00	
------------	---	--	----	-------------	--

US 5618338	A		16	C09D-011/14	
------------	---	--	----	-------------	--

Abstract (Basic): JP 8072393 A

A liq. compsn. contg. at least cationic material having mol.wt. < 1000 includes pulverised cellulose. The mean particle dia. of the pulverised cellulose is < 5.0 mu. The content of cationic material and pulverised cellulose is 0.05-20 wt.%. The wt. ratio of the two is 10:1-1:10. The liq. compsn. contains cationic polymer having mol.wt. of more than 2000, water and water soluble organic solvent.

Also claimed: are (1) an ink-set combining the liq. compsn. with 1 ink selected from yellow, magenta, cyanogen, black, red, blue and green; the ink contg. an anionic cpd.; (2) an image forming method having a step (A) adhering the liq. compsn. to the area of recording medium to form images; (3) application of the ink contg. at least anionic cpd. to the recording medium by ink-jet recording method; and (4) an image forming appts. having ink set and ink-jet recording means.

ADVANTAGE - The image-forming method using the liq. compsn. can form accurate images with high uniformity and good colour reproducibility and water resistance.

Dwg.1/9

Abstract (Equivalent): US 5618338 A

A liquid composition comprising a cationic substance and finely ground cellulose.

Dwg.9/9

Title Terms: IMAGE; FORMING; METHOD; APPARATUS; LIQUID; COMPOSITION; INK; SET; COMPRISE; CATION; CELLULOSE; BASED; POLYMER; WATER; SOLUBLE; ORGANIC ; SOLVENT; ADD; ANION; COMPOUND; CONTAIN; INK

Derwent Class: A97; G02; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00; C09D-011/14

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; C09D-011/00;

C09D-101/02

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-A05; A12-W07D; G02-A04A; G05-F03

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02C; T04-G07

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R01852-R G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F24 F29 F26 F34 H0293 P0599 G3623; S9999 S1456-R

002 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775; Q9999 Q8797 Q8775; K9643 K9621; B9999 B5209 B5185 B4740

<02>

001 018; P0000

002 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775; Q9999 Q8797 Q8775; K9643 K9621; B9999 B5209 B5185 B4740

003 018; B9999 B5094 B4977 B4740

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-72393

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 J 2/01
C 0 9 D 101/02 P C T

B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数25 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-138852

(22) 出願日 平成7年(1995)5月15日

(31) 優先権主張番号 特願平6-179765

(32) 優先日 平6(1994)7月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 高橋 勝彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液体組成物、インクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と装置

(57) 【要約】

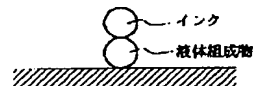
【目的】 普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題である、良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること、及び十分な画像濃度が得られベタ画像の均一性が高いこと、更に、カラー画像形成時における課題として、ブリーディングを防止すること、色再現性が良好であり高精細な画像が得られること、及び記録画像の耐水性を完全にすることの5点の問題の解決。

【構成】 少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、更に微粉碎セルロースが含有されていることを特徴とする液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と画像形成装置。

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が同時に遷移する（この遷移は小さい）



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固液分離し、溶剤のみ浸透する



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、更に微粉碎セルロースが含有されていることを特徴とする液体組成物。

【請求項2】 分子量1,000以下のカチオン性物質が含有されている請求項1に記載の液体組成物。

【請求項3】 微粉碎セルロースの平均粒子径が5.0 μm 以下である請求項1又は請求項2に記載の液体組成物。

【請求項4】 カチオン性物質と微粉碎セルロースとが、合わせて0.05～20重量%の範囲で含有されている請求項1～請求項3のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項5】 カチオン性物質と微粉碎セルロースとが、重量比で10:1～1:10の範囲で併有されている請求項1～請求項4のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項6】 更に、カチオン性ポリマーが含まれている請求項1～請求項5のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項7】 カチオン性ポリマーの分子量が2,000以上である請求項6に記載の液体組成物。

【請求項8】 更に水と水溶性有機溶剤とを含む請求項1～請求項7のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項9】 カチオン性物質が界面活性剤である請求項1～請求項8のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項10】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンからなる各色インク群から選ばれる少なくとも1色のインクとが組み合わされていることを特徴とするインクセット。

【請求項11】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアンの3色のインクとが組み合わされていることを特徴とするインクセット。

【請求項12】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色のインクとが組み合わされていることを特徴とするインクセット。

【請求項13】 インクがアニオン性化合物を含む請求項10～請求項12のいずれかに記載のインクセット。

【請求項14】 インクがアニオン性基を有する水溶性染料を含む請求項10～12の何れかに記載のインクセット。

【請求項15】 インクが顔料とアニオン性化合物とを含む請求項10～請求項12のいずれかに記載のインクセット。

【請求項16】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程(A)と、少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット記録方式により記録媒体に付与する工程(B)とを含むことを特徴とする画像

形成方法。

【請求項17】 インクジェット記録方式がオンデマンド型インクジェット記録方式である請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 液体組成物をインクジェット記録方式により記録媒体に付着させる請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項19】 インクジェット記録方式がインクに熱エネルギーを作用させるインクジェット記録方式である請求項16～請求項18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 工程(A)を工程(B)に先立って行う請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項21】 工程(A)を工程(B)の後に行う請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項22】 請求項10～請求項15のいずれかに記載のインクセットの収納部と、インクジェット記録手段とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項23】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物の収納部及びその吐出手段を有する第1の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクの収納部及びその吐出手段を有する第2の記録ユニットとを備えたことを特徴とする画像形成装置。

【請求項24】 吐出手段がインクジェット記録手段である請求項23に記載の画像形成装置。

【請求項25】 インクジェット記録手段がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を形成する手段である請求項22～請求項24のいずれかに記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、普通紙に対してカラー画像の形成するときに生じる、所謂、カラーブリーディング(現象)を低減し、且つ耐水性のある画像を得る技術に関し、とりわけインクジェット記録方式を利用した画像形成に最適に使用される液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。特に、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報、特公昭61-59914号公報において開示された、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することが出来、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することが出来る。

【0003】しかしながら、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、水を主成分とし、これに乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤が含有されたものが一般的である為、このようなインクを用い普通紙に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生する等の問題を生じていた。又、特にカラー画像を得ようとした場合には、ある色のインクが記録紙に定着する以前に複数の色のインクが次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分で色が滲んだり、不均一に混ざり合っ(以下、この現象をブリーディングと呼ぶ)、満足すべき画像が得られないという問題があった。

【0004】これに対し定着性を高める手段として、特開昭55-65269号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。又、特開昭55-66976号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。しかし、前者のインク中に界面活性剤等を添加する方法では、記録紙へのインクの浸透性が高まり、インクの定着性やブリーディングについてはある程度向上するものの、インク中の色材も記録紙の奥深くまで浸透してしまう為、画像濃度及び彩度が低下する等の不都合が生じる。その他、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする等の問題も発生した。一方、揮発性溶剤を主体としたインクを用いる後者の方法の場合には、上記した前者の場合と同様の不都合が生じるのに加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生し易く、好ましくなかった。

【0005】更に、上述した問題を改善する為に、インクの噴射に先だち、記録媒体上に予め画像を良好にせしめる液体を付着させておく方法が提案されている。例えば、特開昭63-299971号公報には、1分予あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性の染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。又、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。更に、特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だち付与するという方法が開示されている。

【0006】しかしながら、上記何れの方法も染料自体の析出により画像の滲みや耐水性を向上させようとするものである為、前述したカラーインク間におけるブリーディング抑制効果が不十分であり、又、析出した染料が記録紙上で不均一に分布し易い為記録紙のバルブ繊維に対する被覆性が悪く画像の均一感が低下することにな

る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の実情に鑑み下記に挙げる5点の課題を解決する為になされたものである。即ち、普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題としては、下記の2点が挙げられる。

① 良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること。

② 十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと。

又、特に普通紙に対するカラー画像形成時においては上記の点に加えて下記の3点が課題として挙げられる。

③ ブリーディングを防止すること。

④ 色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること。

⑤ 記録画像の耐水性を完全にすること。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、更に微粉砕セルロースが含有されていることを特徴とする液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と画像形成装置である。

【0009】

【作用】図9に従って、本発明のカチオン性物質を含む液体組成物の画像形成時における機能について説明する。尚、説明の簡略化の為に、アニオン性基を含む水性染料を含有する染料インクを使用して記録する場合について説明するが、アニオン性化合物と顔料とが含有されている顔料インクを用いて記録する場合も同様である。

【0010】本発明にかかる液体組成物は、アニオン性化合物を含む、例えば、色材として染料を含むインクと共に用いた場合に、記録紙上或いは記録紙に浸透した位置でインクと混合されると、図9の(c)に示す様に、反応の第1段階として、液体組成物中に含まれているカチオン性物質のうちの低分子量の成分と、インク中のアニオン性化合物とがイオンの相互作用により会合を起こし、インク中の染料が瞬間的に凝集し溶液相から分離を起こす。

【0011】次に反応の第2段階として、アニオン性化合物と低分子量のカチオン性物質との会合体が、液体組成物中に含まれる(好ましくは、平均粒子径が5.0μm以下の)微粉砕セルロースにより吸着される為に、上記した会合で生じた染料の凝集体のサイズが更に大きくなり(図9(d)図示)、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。その結果、固液分離し、液体部分のみが記録紙中に滲み込むことになる為(図9(e)図示)、印字品位の向上と定着性向上の両立が図られる。

5

【0012】同時に、上述した様なメカニズムにより生成した、カチオン性物質の低分子量の成分とアニオン性染料と微粉碎セルロースとで形成される凝集体の粘性が大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述した従来のフルカラーの画像形成時の様に、隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても互いに混じり合う様なことはなく、ブリーディングも起らない。又、上記凝集体は本質的に水不溶性である為、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。又、微粉碎セルロースの遮蔽効果により形成された画像の耐

【0013】

【好ましい実施態様】次に本発明の好ましい実施態様について述べ、本発明を更に詳細に説明する。先ず、カチオン性物質を含む液体組成物について述べる。本発明の液体組成物は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、(好ましくは、分子量1,000以下の)カチオン性物質と(好ましくは、平均粒子径が5.0μm以下の)微粉碎セルロースとが含有されていることを特徴とし、好ましくは、更に分子量2,000以上

【0014】本発明のインクセットは、上記の様な本発明の液体組成物が用いられていることを特徴とし、好ましくは、液体組成物と共に使用される記録用の有色インクとして、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインクか、又は少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されているインクを用いる。

【0015】本発明の液体組成物の作用効果は上述した通りであり、液体組成物中に含まれるカチオン性物質と、インク中に含まれているアニオン性基を有する水溶性染料、又は顔料と共に用いられているアニオン性化合物が、イオンの相互作用により先ず会合を形成する。尚、この会合体の形成反応速度は極めて速い必要がある。

【0016】本発明の液体組成物の構成成分について以下に説明する。本発明の液体組成物の必須成分であるカチオン性物質としては、好ましくは、分子量1,000以下のカチオン性物質であれば何れのものでも好適に用いられるが、本発明において更に好ましくは、分子量100~700の低分子量のカチオン性物質を用いる。分子量が100より小さいと耐水性向上効果が小さく、1000、更に好ましくは700よりも大きいと染料の種類によっては発色性低下の傾向があり、あまり好ましくない。

【0017】この様なカチオン性物質としては、具体的には例えば、1級、2級及び3級アミン塩型の化合物、具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等；第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的にはラウリルトリメチル

6

クロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムプロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルステアリルアミン等が挙げられる。

【0018】更に本発明では、この場合に、あるpH領域においてカチオン性を示す両性界面活性剤も使用することが出来る。より具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤； $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$ 型の化合物；ベタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、リン酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。勿論、これらの両性界面活性剤を使用する場合には、それらの等電点以下のpHになる様に液体組成物を調整するか、記録媒体上でインクと混合した場合に該等電点以下のpHになる様に調整するかの何れかの方法をとる必要がある。以上、低分子カチオン性化合物の例を挙げたが、本発明で使用する事の出来る化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。

【0019】次に、本発明の液体組成物のもう一つの必須成分である(好ましくは、平均粒子径が5.0μm以下の)微粉碎セルロースについて説明する。当該微粉碎セルロースの本発明における作用及び効果についてはやはり上述した通り、液体組成物とインクとの反応の第2段階として、第1段階で得られたアニオン性基を有する染料と低分子カチオン性物質とからなる会合体を分子中に吸着せしめ、会合で生じた染料の凝集体のサイズを更に大きくして記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくすることにより、インク内の色材を記録紙上に残し、且つ固液分離された液体部分のみを記録紙中にしみ込ませることで印字品位と定着性の両立を達成することにある。

【0020】上記の様な作用効果を有する微粉碎セルロースとは、植物繊維を乾燥して得られる結晶セルロースを更に粉碎して、微粒子状或いは微細結晶状に加工したものをいうが、本発明に使用される微粉碎セルロースの好適な粒子径は、レーザー散乱方式により測定される平均粒径で5.0μm以下のものとするのが好ましい。5.0μmより大きいと、インクジェット記録ヘッドのノズル近傍での固着が起こり易い為、好ましくない。

【0021】又、本発明の効果を更に向上させる為に、本発明において上記した微粉碎セルロースの他に、更に分子量2,000以上のカチオン性ポリマーを併用させてもよい。この際に用いられるカチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キトサン酢酸

7

塩等を挙げることが出来るが、勿論これらに限定されるわけではない。又、上記の塩酸塩型、酢酸塩型に限定されるわけでもない。

【0022】本発明においては、上記のカチオン性ポリマーとして、ノニオン性ポリマーの一部をカチオン化した化合物を用いてもよい。この様なものとしては、具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることが出来るが、勿論これらの化合物に限定されないことは言うまでもない。尚、本発明で述べる分子量とは、特に断りのない限り、GPCにより求めたポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量のことを指す。

【0023】本発明の液体組成物中に含有されるこれらの成分の量としては、カチオン性物質と微粉碎セルロースとを合わせた含有量が、重量基準で0.05~20重量%が好適な範囲であり、より好ましくは0.5~5重量%の範囲であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。又、液体組成物中のカチオン性物質と微粉碎セルロースの混合割合は、重量基準で10:1~1:10、好ましくは5:1~1:5の範囲である。この割合が10:1を超えると印字物の耐水性が低下し易く、逆に1:10以下ではブリーディングの抑制が不十分であり、画像のエッジシャープネスが低下し易い為、好ましくない。

【0024】次に、液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明にかかる液体組成物は、上記したカチオン性物質と微粉碎セルロースの他に通常、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤からなる。本発明で使用される水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、液体全重量の5~60重量%、更に好ましくは、5~40重量%が好適な範囲である。

【0025】又、本発明の液体組成物には更にこの他、

8

必要に応じて粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤等の添加剤を適宜配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の記録媒体への浸透性を調整する上で特に重要である。

【0026】本発明の液体組成物は、無色であるのがより好ましいが、記録媒体上等でインクと混合された際に、各色インクの色調を変えない範囲の淡色のものでもよい。更に、以上の様な液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、25℃付近で、pHを3~12、好ましくは3~8、より好ましくは3~5とし、表面張力を10~60 dyne/cm、より好ましくは10~40 dyne/cmとし、粘度を1~30 cps. としたものである。尚、後述するが、本発明の液体組成物の表面張力は、該液体組成物と共に使用されるインクの表面張力よりも低い方が好ましい。

【0027】次に、本発明のインクセットを構成するインクについて説明する。本発明で使用するインクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたものを用いるのが好ましい。本発明で使用する上記の様なインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれる。

【0028】本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス (COLOR INDEX) に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基及びカルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然に含まれる。

【0029】上記の様な色材として水溶性染料が含有されているインクに含有される水溶性有機溶剤としては、前記した液体組成物に使用される水溶性有機溶剤を同様に用いることが出来る。又、これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量の好適な範囲についても同様とする。更に、インクの好適な物性範囲についても、液体組成物の場合と全く同様である。但し、インクの表面張力については、インクの表面張力を本発明の液体組成物の表面張力よりも高くした方が、本発明の画像形成方法を実施するにあたって有効な場合があり、好ましい。これは、この様に両者の表面張力を調整すれば、例えば、印字プロセス上、先に打ち込まれた液体組成物が、後から打ち込まれるインクの記録媒体上での濡れ性を均一にし得る効果を発揮する為であろうと考えられるが、その詳細は明らかではない。

【0030】本発明で使用するインクの色材として顔料を用いる場合には、顔料の量は、インク全重量に対し

て、重量比で1~20重量%、好ましくは2~12重量%の範囲で用いる。本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色のインクに使用されるものとしてカーボンブラックが挙げられるが、例えば、ファーンズ法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15~40 μ m、BET法による比表面積が50~300 m^2/g 、DBP吸油量が40~150 $ml/100g$ 、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。この様な特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化成製）、RAVEN1255（以上、コロムビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL1（以上キャボット製）、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等があり、何れも好ましく使用することが出来る。

【0031】又、イエローのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアンのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられるが、これらに限られるものではない。又、以上の他、本発明の為に新たに製造された顔料も勿論使用することが可能である。

【0032】又、顔料を使用する場合にインク中に含有させる分散剤としては、水溶性樹脂ならどの様なものでも使用することが出来るが、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、3,000~15,000の範囲のものが好まし

く使用される。この様な分散剤として、具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することが出来る。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、インク全重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0033】特に、上記した様な顔料が含有されているインクの場合には、インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。この様なものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存性に一層優れたインクとすることが出来るので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7~10のpH範囲とするのが望ましい。この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等が挙げられる。上記した様な顔料及び分散剤である水溶性樹脂は、水性液媒体中に分散又は溶解される。

【0034】本発明で使用される顔料が含有されたインクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0035】水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、

ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0036】上記した様な水溶性有機溶剤のインク中の含有量は、一般的にはインク全重量の3～50重量%の範囲とし、好ましくは3～40重量%の範囲とする。又、使用される水の含有量としては、インク全重量の10～90重量%、好ましくは30～80重量%の範囲とする。

【0037】又、本発明で使用される顔料が含有されたインクは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとする為に、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することが出来る。又、色材として上記顔料の他に前記した様な水溶性染料等を適宜添加することも出来る。又、前記と同様に、顔料が含有されているインクを用いる場合も、インクの表面張力が本発明の液体組成物の表面張力よりも大きい方が好ましい為、インク中に含有させる界面活性剤等によりインクの表面張力をその様に調整するのが好ましい。

【0038】上記した様な顔料が含有されたインクの作製方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂及び水が少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤、及び、上記で挙げた様な適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明で使用するインクとする。

【0039】尚、分散剤として前記した様なアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させる為に塩基を添加することが必要であるが、この際の塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

【0040】又、顔料が含有されているインクの作製方法においては、顔料を含む水性媒体を攪拌し分散処理する前に、プレミキシングを30分以上行うのが効果的である。即ち、この様なプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することが出来る為、好ましい。

【0041】上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ローミル及びサンドミル等が挙げられる。中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用され、この様なものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグライNDER、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

【0042】又、顔料が含有されているインクをインクジェット記録方法に使用する場合には、耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料が用いられるが、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級すること及びこれらの手法の組合せ等の手法が挙げられる。

【0043】本発明において、顔料を含有するインクを使用する場合には、インク中に上記で説明した各種成分の他に、アニオン性の界面活性剤或いはアニオン性の高分子物質等、アニオン性化合物を添加するのが好ましい。特に、分散剤としてアニオン性化合物が用いられていない場合には、この様なアニオン性物質を添加することが必須である。この際の添加量としては、0.05～10重量%、好ましくは0.2～5重量%とする。又、両性界面活性剤をその等電点以下のpHに調整して含有させるのも好ましい態様である。この際に使用されるアニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等、一般に使用されているものを何れも好ましく使用することが出来る。又、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、或いは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることが出来るが、勿論、これらに限定されない。

【0044】次に本発明の画像形成方法について説明するが、本発明の画像形成方法は、上記した様な液体組成物を記録媒体上の画像形成領域、又は画像形成領域とその近傍とに付着させる工程（A）と、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインク、又は少なくともアニオン性化合物と顔料が含有されているインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として記録媒体に噴射する工程（B）とを含むことを特徴とする。尚、本発明でいう画像形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1～5ドット程度離れた領域のことを指す。

【0045】本発明の画像形成方法としては、前記した本発明の液体組成物とインクとが記録媒体上等で共存する状態となれば何れのものでもよく、従って、液体組成物とインクの何れを先に記録媒体上に付与するかは問題

ではない。又、液体組成物を記録媒体に先に付着させた場合に、液体組成物を記録媒体に付着せしめてからインクを記録媒体上に付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、ほぼ同時、或いは数秒以内にインクを記録媒体上に付着させるのが好ましい。

【0046】上記した画像形成方法に使用される記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されている、コピー用紙、ボンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論、インクジェット記録用に特別に作製されたコート紙やOHP用透明フィルムも好適に使用される。更に、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することが出来る。

【0047】液体組成物を記録媒体上に付着せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって記録媒体の全面に付着せしめる方法も考えられるが、更に好ましくは、インクが付着する画像形成領域、或いは画像形成領域とその画像形成領域の近傍にのみ選択的に且つ均一に液体組成物を付着せしめることの出来るインクジェット方式により行うのが好ましい。又、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることが出来るが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【0048】次いで、本発明に用いられる記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する方式が好ましい。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図1、図2、図3に示す。

【0049】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミック、又はプラスチック板等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0050】記録インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。ここで、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0051】図4に、該ヘッドを組み込んだインクジェ

ット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は、記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【0052】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0053】51は被記録材を挿入するための給送部、52はモーター（図示せず）により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排出ローラー53を配した排出部へ排出される。

【0054】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0055】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。前記の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッド65が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピング

が行われる。

【0056】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインカートリッジ45の一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（図示せず）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0057】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインカートリッジが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0058】図6において、70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることができる。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に對し着脱自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【0059】さて、本発明の記録方法を実施する場合に*

液体組成物Aの成分

- ・ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウムクロライド（分子量：311）
5.0部
- ・セオラスクリーム（平均粒子径3.5 μ m）【旭化成製、微結晶性セル
ロース、10%スラリー】
10.0部
- ・ジエチレングリコール
10.0部
- ・イオン交換水
75.0部

【0062】（インクIの作製）次に、下記の成分を混合し、更にボアサイズが0.22 μ mのメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過して、pHが4.8に調整されているアニオン性基を含む染料が含有されているイエロー、マゼン

イエローインクY1

- ・C. 1. ダイレクトイエロー86
2部
- ・チオジグリコール
10部
- ・アセチレノールEH
0.05部
- ・イオン交換水
87.95部

【0064】

マゼンタインクM1

*は、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを5つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。又、85は無色の液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。又、無色の液体組成物は、例えば、それに先立ち、少なくとも各色の記録インクが記録紙に付着する部分に予め付着させておく。図7では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図8に示した様に、1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック及び無色の液体組成物を液流路を分けて行うのも好ましい。勿論、液体組成物とインクの記録順が上記した順序とは逆になる様なヘッドの配置をとってもよい。

【0060】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に示さない限り重量基準とする。微粉砕セルロースの粒子径は、レーザー散乱方式により測定した。又、カチオン性物質の分子量は、GPCで測定したポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量であり、顔料インクの分散剤の重量平均分子量については、スチレンポリマーを標準としたGPC法により測定した。

【0061】実施例1

まず、下記の成分を混合溶解した後、更にボアサイズが0.22 μ mのメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過し、pHが4.8に調整されている液体組成物Aを得た。

タ、シアン、ブラックの各色インクY1、M1、C1、B1を得た。このY1、M1、C1及びB1をインクIとした。

【0063】

- 2部
- 10部
- 0.05部
- 87.95部

17

- ・C. I. アシッドレッド289
- ・チオジグリコール
- ・アセチレノールEH
- ・イオン交換水

【0065】

シアンインクC1

- ・C. I. アシッドブルー9
- ・チオジグリコール
- ・アセチレノールEH
- ・イオン交換水

【0066】

ブラックインクB1

- ・C. I. フードブラック2
- ・チオジグリコール
- ・アセチレノールEH
- ・イオン交換水

【0067】上記の様に於て得られた本実施例の液体組成物AとインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したのと同様の記録装置を用い、図7に示した5つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後にインクIを付着させた。ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に無色の液体組成物については夫々40plのヘッドを使用し、ブラックインクについては1ドットあたり80plのヘ*

液体組成物Bの成分

- ・ポリアリルアミン塩酸塩（PAA-HCl-3L、日東紡績製、分子量
布のピーク=10,000） 0.5部
- ・セオラスクリーム（平均粒子径3.5μm）〔旭化成製、微結晶性セル
ロース、10%スラリー〕 10.0部
- ・ラウリルベンジルトリメチルクロライド（分子量：353） 1.0部
- ・ジエチレングリコール 10.0部
- ・イオン交換水 78.5部

【0070】上記の様に於て得られた本実施例の液体組成物Bと染料が含有されているインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例1と同様の条件で、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。この際、液体組成物Bを先打ちして先ず記録紙上に付着し、その後にインクIを付着した。

【0071】実施例4

実施例3で使用した液体組成物Bと染料を色材として用いたインクIとの組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIを記録紙に付着し、液体組成物Aを後打ちする以外は実施例3と同様にして、印字記録を行った。

【0072】実施例5

18

- 2.5部
- 10部
- 0.05部
- 87.45部

2.5部

10部

0.05部

87.45部

4.0部

10部

0.05部

85.95部

*ツドを使用した。尚、これらの記録条件は以下に述べる染料を含むインクを使用した場合の実施例及び比較例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RHに統一してある。

【0068】実施例2

実施例1で使用した液体組成物Aと染料を色材として用いたインクIとの組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIを記録紙に付着し、液体組成物Aを後打ちする以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。

【0069】実施例3

実施例1の液体組成物Aと同様にして下記の成分からなる本実施例の液体組成物Bを作製した。

下記に述べる様にして、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インク、Y2、M2、C2及びB2を得た。このY2、M2、C2及びB2をインクIIとし、実施例1で使用した液体組成物Aと共に、本実施例のインクセットを構成した。このインクセットを用い、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においては、液体組成物Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に液体組成物Aについては夫々40plのヘッドを使用

し、ブラックインクについては1ドットあたり60 p lのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は以下に述べる顔料を含むインクを使用した場合の実施例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃*

(顔料分散液の作製)

- ・スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(酸価140、重量平均分子量5,000) 1.5部
- ・モノエタノールアミン 1.0部
- ・ジエチレングリコール 5.0部
- ・イオン交換水 81.5部

【0074】上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MCF88、三菱化成製)10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・分散機：サンドグラインダー(五十嵐機械製)
- ・粉砕メディア：ジルコニウムビーズ、1mm径 ※
- ・上記顔料分散液
- ・グリセリン
- ・エチレングリコール
- ・N-メチルピロリドン
- ・エチルアルコール
- ・イオン交換水

【0076】イエローインクY2
ブラックインクB2の調製の際に使用したカーボンブラック(MCF88、三菱化成製)10部をピグメントイエロー74に代えたこと以外は、ブラックインクB2の調製と同様にして顔料を含有イエローインクY2を調製した。

【0077】マゼンタインクM2
ブラックインクB2の調製の際に使用したカーボンブラック(MCF88、三菱化成製)10部をピグメントレッド7に代えたこと以外は、ブラックインクB2の調製と同様にして顔料を含有マゼンタインクM2を調製した。

【0078】シアンインクC2
ブラックインクB2の調製の際に使用したカーボンブラック(MCF88、三菱化成製)10部をピグメントブルー15に代えたこと以外は、ブラックインクB2の調製と同様にして顔料を含有シアンインクC2を調製した。

【0079】実施例6
実施例1で使用した液体組成物Aと顔料を色材として用いたインクIIとの組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIIを記録紙に付着し、液体組成物Aを後打ちする以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。

【0080】実施例7
実施例3で使用した液体組成物Bと、実施例5で用いた

* / 55% RHに統一してある。

【0073】(インクIIの作製)
ブラックインクB2

※・粉砕メディアの充填率：50% (体積比)

・粉砕時間：3時間

更に、遠心分離処理(12,000rpm、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0075】(インクの作製) 上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをブラックインクB2とした。

- 30.0部
- 10.0部
- 5.0部
- 5.0部
- 2.0部
- 48.0部

顔料を含有するインクIIとを用い、本発明にかかるインクセットを構成し、これを用いて実施例3と同様の条件で、PPC用紙(キヤノン製)に記録を行った。本実施例においては、液体組成物Bを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。

【0081】実施例8

実施例3で使用した液体組成物Bと、実施例1で用いた顔料を含有するインクIIとを用い、本発明にかかるインクセットを構成し、これを用いて実施例1と同様の条件で、PPC用紙(キヤノン製)に記録を行った。本実施例においては、インクIIを先ず記録紙上に付着し、その後液体組成物Bを後打ちして印字記録を行った。

【0082】比較例1

実施例1で使用した液体組成物Aを使用しなかったことを除いては、実施例1と全く同様の印字及び評価を行った。

【0083】[評価] 表1に内容をまとめた実施例1～実施例8及び比較例1で得られた夫々の記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。

【0084】表1 実施例1～8及び比較例1の内容

	液体組成物	インク	液体組成物と記録用インクの先後
実施例 1	A	I	液体組成物先打ち
実施例 2	A	I	液体組成物後打ち
実施例 3	B	I	液体組成物先打ち
実施例 4	B	I	液体組成物後打ち
実施例 5	A	II	液体組成物先打ち
実施例 6	A	II	液体組成物後打ち
実施例 7	B	II	液体組成物先打ち
実施例 8	B	II	液体組成物後打ち
比較例 1	—	I	記録用インクのみ

【0085】1. 画像濃度

ベタ画像を液体組成物とブラックインクとを用いて形成し、12時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスRD915（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通りである。

- ◎；反射濃度が、1.30以上
 ○；反射濃度が、1.25以上1.30未満
 △；反射濃度が、1.15以上1.25未満
 ×；反射濃度が、1.15未満

【0086】2. 定着性

液体組成物とイエローインク及びマゼンタインクとを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり、地汚れが発生しなくなるまでの時間を、記録の終了時を時間ゼロとしてこれを基準に測定し、定着性の尺度とした。評価基準は、以下の通りである。

- ◎；定着性が20秒未満
 ○；定着性が20秒以上30秒未満
 △；定着性が30秒以上40秒未満
 ×；定着性が40秒以上

【0087】3. 文字品位

液体組成物とブラックインクとを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングが殆ど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては×とした。

【0088】4. プリーディング

キヤノン製カラーバブルジェットプリンターBJC-820Jの印字モードE（1Pass、片方向印字）と同じ印字モードで、液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのプリーディングの程度を目視により観察した。プリーディングが殆ど発生していないものを◎とし、プリーディングがやや発生しているが実質上問題ないレベルにあるものを○とし、それ以外のレベルのものは×とした。

【0089】5. 耐水性

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ画像及び英数文字を印字し、1時間放置した後、水温20℃の水道水中へ10秒間浸漬した。その後、水中から取り出し、濾紙を軽く押し当てて記録画像表面の水分を取り、そのまま風乾し、目視にて耐水性を評価した。イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうち、耐水性の最も低いインクを耐水性評価結果とした。耐水性評価基準は、以下の通りである。

- ◎；余白部分への記録剤の流れ出しがなく、地汚れが殆ど見られない。又、英数文字の滲みも殆ど発生していない。
 ○；余白部分への記録剤の流れ出しがやや発生し、英数文字がやや滲んではいるが、実用上問題ないレベルである。
 ×；余白部分への記録剤の流れ出しがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字の滲みもひどい。
 尚、上記の評価の際の液体組成物の記録媒体への付着領域は、インクの画像形成領域と同一領域であり、印字のデューティは液体組成物及びインクのどちらも全て100%である。更に印字方向は片方向である。

【0090】上記した評価項目について実施例1～実施例8及び比較例1で得られた画像についての評価結果を表2に記載する。表2から明らかな様に、実施例では、定着性、文字品位、画像濃度、プリーディング及び耐水性共に良好な画像が得られたのに対し、比較例1では、低濃度で文字品位が劣る画像しか得られず、しかも画像の耐水性にも劣っていた。

【0091】表2 評価結果

	画像濃度	定着性	文字品位	プリーディング	耐水性
実施例 1	◎	○	◎	◎	◎
実施例 2	◎	○	○	○	◎
実施例 3	○	◎	◎	◎	◎
実施例 4	○	◎	○	○	◎
実施例 5	◎	○	◎	◎	◎
実施例 6	◎	○	◎	○	◎
実施例 7	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎	○	◎
比較例 1	◎	△	◎	×	×

【0092】実施例 9

実施例 1 で使用した液体組成物 A と、実施例 1 で使用したインク 1 中のイエロー、マゼンタ及びシアンの 3 色を使用して、全て 100% デューティでベタ画像を記録し、いわゆるプロセスブラックを形成した。印字した条件は全て実施例 1 と同一にした。この時の画像濃度、定着性、文字品位、耐水性及びプロセスブラックと他の色との境界部におけるブリーディングの評価結果は全て良好であり、本発明の効果が確認された。

【0093】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、特に、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行った場合に、高速定着性でありながら高印字品位であり十分な画像濃度が得られ、且つベタ画像の均一性も高く、ブリードレスで色再現性が良好な高精細な画像が得られ、しかも以上の様な優れた画像が耐水性を完全に満足し得る優れたインクジェット記録画像が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図 4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図 6】記録ユニットの斜視図である。

【図 7】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

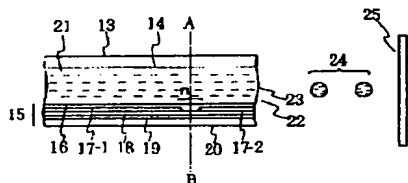
【図 8】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【図 9】本発明にかかる画像形成方法を説明する概念図である。

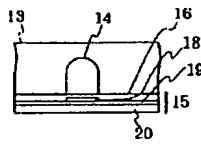
【符号の説明】

- 13 : ヘッド
- 14 : インク溝
- 15、28 : 発熱ヘッド
- 16 : 保護膜
- 17 : アルミニウム電極
- 18 : 発熱抵抗体層
- 19 : 蓄熱層
- 20 : 基板
- 21 : インク
- 22 : 吐出オリフィス (微細孔)
- 23 : メニスカス
- 24 : インク小滴
- 25 : 被記録材
- 26 : マルチ溝
- 27 : ガラス板
- 40 : インク袋
- 42 : ゴム製の栓
- 44 : インク吸収体
- 45 : インクカートリッジ
- 51 : 給送部
- 52 : 送りローラー
- 52 : 排送ローラー
- 61 : ブレード
- 62 : キャップ
- 63 : インク吸収体
- 64 : 吐出回復部
- 65 : 記録ヘッド
- 66 : キャリッジ
- 67 : ガイド軸
- 68 : モーター
- 69 : ベルト
- 70 : 記録ユニット
- 71 : ヘッド部
- 72 : 大気連通口

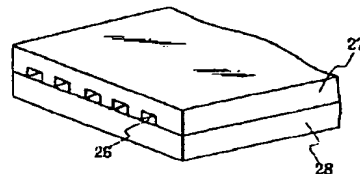
【図 1】



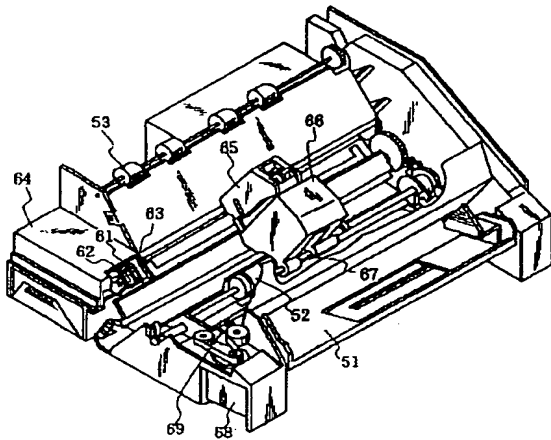
【図 2】



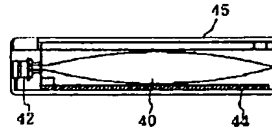
【図 3】



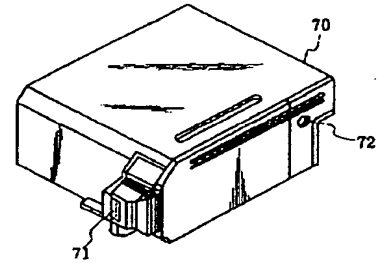
【図 4】



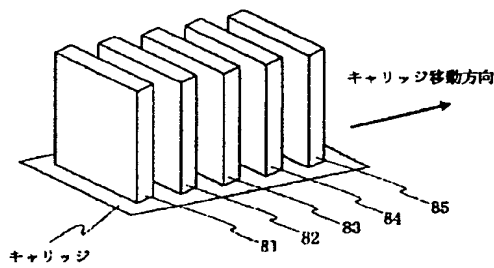
【図 5】



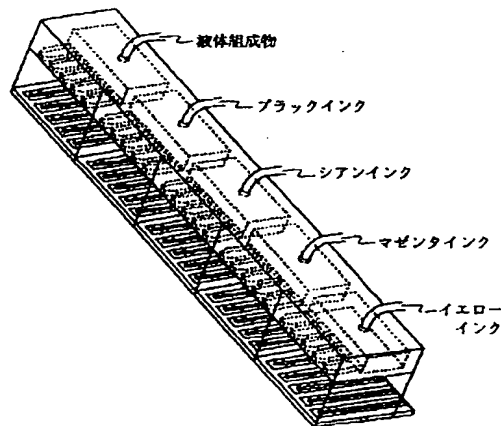
【図 6】



【図 7】



【図 8】

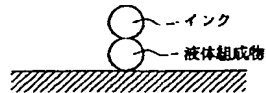


【図 9】

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が瞬時に凝集する（この凝集は小さい）



(d) 凝集が大きくなる



(e) 両液分離し、溶剤のみ浸透する



フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

// C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)